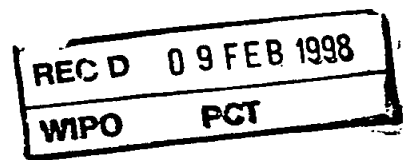


6-17

PATENT 97/06596
09/308770

BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND

09/308770



Bescheinigung

DOCUMENT

Die Hoechst Aktiengesellschaft in Frankfurt am Main/
Deutschland hat eine Patentanmeldung unter der Bezeichnung

"Verfahren zur Herstellung von organisch
modifizierten, dauerhaft hydrophoben Aerogelen"

am 26. November 1996 beim Deutschen Patentamt eingereicht.

Das angeheftete Stück ist eine richtige und genaue Wieder-
gabe der ursprünglichen Unterlage dieser Patentanmeldung.

Die Anmeldung hat im Deutschen Patentamt vorläufig die
Symbole C 01 B und B 01 J der Internationalen Patent-
klassifikation erhalten.

München, den 10. Juli 1997

Der Präsident des Deutschen Patentamts

Im Auftrag

Aktenzeichen: 196 48 797.8

Hölb

Beschreibung

- 5 Verfahren zur Herstellung von organisch modifizierten, dauerhaft hydrophoben Aerogelen
- 10 Aerogele, insbesondere solche mit Porositäten über 60 % und Dichten unter 0,6 g/cm³, weisen eine äußerst geringe thermische Leitfähigkeit auf und finden deshalb Anwendung als Wärmeisulationsmaterial, wie z.B. in der EP-A-O 171 722 beschrieben.
- 15 Aerogele im weiteren Sinn, d.h. im Sinne von "Gel mit Luft als Dispersionsmittel", werden durch Trocknung eines geeigneten Gels hergestellt. Unter den Begriff "Aerogel" in diesem Sinne, fallen Aerogele im engeren Sinne, Xerogele und Kryogele. Dabei wird ein getrocknetes Gel als Aerogel im engeren Sinn bezeichnet, wenn die Flüssigkeit des Gels bei Temperaturen oberhalb der kritischen Temperatur und ausgehend von Drücken oberhalb des kritischen Druckes entfernt wird. Wird die Flüssigkeit des Gels dagegen unterkritisch, beispielsweise unter Bildung einer Flüssig-Dampf-Grenzphase entfernt, dann bezeichnet man das entstandene Gel vielfach auch als Xerogel.
- 25 Bei der Verwendung des Begriffs Aerogele in der vorliegenden Anmeldung handelt es sich um Aerogele im weiteren Sinn, d.h. im Sinn von "Gel mit Luft als Dispersionsmittel".
- 30 Darüber hinaus kann man Aerogele grundsätzlich in anorganische und organische Aerogele unterteilen.

- Anorganische Aerogele sind schon seit 1931 bekannt (S.S.Kistler, Nature 1931, 127, 741). Seitdem sind aus unterschiedlichsten Ausgangsmaterialien Aerogele hergestellt worden. Dabei konnten z. B. SiO₂, Al₂O₃, TiO₂, ZrO₂, SnO₂, Li₂O, CeO₂ und V₂O₅- Aerogele sowie Mischungen aus diesen hergestellt werden (H.D. Gesser, P.C.Goswami, Chem. Rev. 1989, 89, 765ff).
- 5 Seit einigen Jahren sind auch organische Aerogele aus den unterschiedlichsten Ausgangsmaterialien, wie z.B. aus Melaminformaldehyd, bekannt (R.W. Pekala, J. Mater. Sci. 1989, 24, 3221).
 - 10 Anorganische Aerogele können dabei auf unterschiedlichen Wegen hergestellt werden.
 - 15 Zum einen können SiO₂-Aerogele durch saure Hydrolyse und Kondensation von Tetraethylorthosilikat in Ethanol hergestellt werden. Dabei entsteht ein Gel, das durch überkritische Trocknung unter Erhaltung der Struktur getrocknet werden kann. Auf dieser Trocknungstechnik basierende Herstellungsverfahren sind z.B. aus der EP-A-O 396 076, der WO 92/03378 und der WO 95/06617 bekannt.
 - 20 Eine Alternative zu obiger Trocknung bietet ein Verfahren zur unterkritischen Trocknung von SiO₂-Gelen, bei dem diese vor der Trocknung mit einem chlorhaltigen Silylierungsmittel umgesetzt werden. Das SiO₂-Gel kann dabei beispielsweise durch saure Hydrolyse von Tetraalkoxysilanen, bevorzugt Tetraethoxysilan (TEOS), in einem geeigneten organischen Lösungsmittel, bevorzugt Ethanol, mittels Wasser erhalten werden. Nach Austausch des Lösungsmittels gegen ein geeignetes organisches Lösungsmittel wird in einem weiteren Schritt das erhaltene Gel mit einem chlorhaltigen Silylierungsmittel umgesetzt. Als Silylierungsmittel werden dabei aufgrund ihrer Reaktivität bevorzugt Methylchlorisilane (Me_{4-n}SiCl_n mit n = 1 bis 3) eingesetzt. Das dabei entstehende, auf der Oberfläche mit Methylsilylgruppen modifizierte SiO₂-Gel kann anschließend aus einem organischen Lösungsmittel heraus an der Luft
 - 25
 - 30

getrocknet werden. Damit können Aerogele mit Dichten unter $0,4 \text{ g/cm}^3$ und Porositäten über 60 % erreicht werden. Das auf dieser Trocknungstechnik basierende Herstellungsverfahren wird ausführlich in der WO 94/25149 beschrieben.

5

Die oben beschriebenen Gele können darüber hinaus vor der Trocknung in der alkohol-wäßrigen Lösung mit Tetraalkoxysilanen versetzt und gealtert werden, um die Gelnetzwerkstärke zu erhöhen, wie z.B. in der WO 92/20623 offenbart.

10

Die bei den oben beschriebenen Verfahren als Ausgangsmaterialien verwendeten Tetraalkoxysilane stellen jedoch einen außerordentlich hohen Kostenfaktor dar.

15

Eine nicht unerhebliche Kostensenkung kann durch die Verwendung von Wasserglas als Ausgangsmaterial für die Herstellung von SiO_2 -Gelen erreicht werden. Dazu kann beispielsweise aus einer wäßrigen Wasserglaslösung mit Hilfe eines Ionenaustauscherharzes eine Kieselsäure hergestellt werden, die durch Zugabe einer Base zu einem SiO_2 -Gel polykondensiert. Nach Austausch des wäßrigen Mediums gegen ein geeignetes organisches Lösungsmittel wird dann in einem weiteren Schritt das erhaltene Gel mit einem chlorhaltigen Silylierungsmittel umgesetzt. Als Silylierungsmittel werden dabei aufgrund ihrer Reaktivität ebenfalls bevorzugt Methylchlorosilane ($\text{Me}_{4-n}\text{SiCl}_n$ mit $n = 1$ bis 3) eingesetzt. Das dabei entstehende, auf der Oberfläche mit Methylsilylgruppen modifizierte SiO_2 -Gel kann anschließend ebenfalls aus einem organischen Lösungsmittel heraus an der Luft getrocknet werden. Das auf dieser Technik basierende Herstellungsverfahren wird z.B. in der DE-A-43 42 548 offenbart.

25

Bei der Silylierung mittels chlorhaltiger Silylierungsmittel fallen zwangsläufig in sehr großen Mengen Hydrogenchlorid (HCl) sowie eine Vielzahl damit verbundener Nebenprodukte an, die gegebenenfalls eine sehr aufwendige und kostenintensive Reinigung der silylierten SiO_2 -Gele durch mehrmaliges Waschen

30

mit einem geeigneten organischen Lösungsmittel erfordern.

In der DE-C 195 02 453 wird die Verwendung eines chlorfreien

5 Silylierungsmittels beschrieben. Dazu wird beispielsweise ein nach den oben beschriebenen Verfahren hergestelltes, silikatisches Lyogel vorgelegt und mit einem chlorfreien Silylierungsmittel umgesetzt. Als Silylierungsmittel werden dabei vorzugsweise Methylisopropenoxysilane ($\text{Me}_{4-n}\text{Si}(\text{OC}(\text{CH}_3)\text{CH}_2)_n$ mit $n = 1$ bis 3) eingesetzt. Das dabei entstehende, auf der Oberfläche mit Methylsilylgruppen modifizierte SiO_2 -Gel kann anschließend ebenfalls aus einem organischen Lösungsmittel heraus an der Luft getrocknet werden.

10

Durch die Verwendung der chlorfreien Silylierungsmittel wird zwar das Problem der Bildung von HCl gelöst, jedoch stellen die verwendeten, chlorfreien Silylierungsmittel einen sehr hohen Kostenfaktor dar.

15

In der WO 95/06617 und in der deutschen Patentanmeldung 195 41 279.6 werden Verfahren zur Herstellung von Kieselsäure-Aerogelen mit hydrophoben Oberflächengruppen offenbart.

20

In der WO 95/06617 werden die Kieselsäure-Aerogele durch Umsetzung einer Wasserglaslösung mit einer Säure bei einem pH-Wert von 7,5 bis 11, weitgehende Befreiung des gebildeten Kieselsäurehydrogels von ionischen Bestandteilen durch Waschen mit Wasser oder verdünnten wäßrigen Lösungen anorganischer Basen, wobei der pH-Wert des Hydrogels im Bereich von 7,5 bis 11 gehalten wird, Verdrängung der in dem Hydrogel enthaltenen wäßrigen Phase durch einen Alkohol und anschließende überkritische Trocknung des erhaltenen Alkogens, erhalten.

25

In der deutschen Patentanmeldung 195 41 279.6 werden, ähnlich wie in der WO 95/06617 beschrieben, Kieselsäure-Aerogele hergestellt und anschließend unterkritisch getrocknet.

30

Unter einem Lyogel wird in der vorliegenden Erfindung ein in mindestens einem Lösungsmittel dispergiertes Gel verstanden. Das Lösungsmittel kann auch Wasser sein. Beträgt der Wasseranteil im Lösungsmittel mindestens 50 Gew.-%, so spricht man auch von einem Hydrogel.

5

Das Gelnetzwerk der erfindungsgemäß eingesetzten Lyogele ist vorzugsweise anorganisch. Es ist aber auch möglich organische Gelnetzwerke bzw. Gemische aus organischen und anorganischen Gelnetzwerken einzusetzen.

10 Bevorzugt ist ein silikatisches Lyogel, das zusätzlich noch zur Kondensation befähigte Zirkonium-, Aluminium- und/oder Titan-Verbindungen enthalten kann. Besonders bevorzugt ist ein rein silikatisches Lyogel.

15 Die erfindungsgemäß verwendeten Disiloxane haben gegenüber den aus dem Stand der Technik bekannten chlorhaltigen Silylierungsmitteln den Vorteil, daß keine chlorhaltigen Nebenprodukte entstehen. Darüber hinaus sind sie aus wäßrigen Phasen aufgrund ihrer Unlöslichkeit leicht abzutrennen, was die Rückführung überschüssiger Reagenzien ermöglicht. Dadurch ist es möglich, die Silylierungszeiten durch den Einsatz von Konzentrationen im Überschuß zu minimieren.

Die Herstellung der in Schritt a) vorgelegten Lyogele kann nach allen dem Fachmann bekannten Verfahren erfolgen.

25 Im folgenden werden drei bevorzugte Ausführungsformen zur Herstellung von silikatischen Lyogelen näher beschrieben, ohne jedoch darauf beschränkt zu werden.

30 In einer bevorzugten Ausführungsform wird in Schritt a) ein silikatisches Lyogel vorgelegt, das durch Hydrolyse und Kondensation von Si-Alkoxiden in einem organischen Lösungsmittel mit Wasser erhältlich ist. Als Si-Alkoxid wird ein

Bei beiden Verfahren führt jedoch der Verzicht auf chlorhaltige Silylierungsmittel nur zu einem Aerogel mit über Sauerstoff gebundenen hydrophoben Oberflächengruppen. Diese sind in einer wasserhaltigen Atmosphäre recht leicht wieder abspaltbar. Dadurch ist das beschriebene Aerogel nur kurzfristig hydrophob.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung war es daher, ein Verfahren zur Herstellung von dauerhaft hydrophoben Aerogelen bereitzustellen, bei dem ein gängiges, billiges Silylierungsmittel verwendet werden kann, ohne daß die weiter oben beschriebenen und aus dem Stand der Technik bekannten Nachteile auftreten.

Diese Aufgabe wird gelöst durch ein Verfahren zur Herstellung von organisch modifizierten Aerogelen mit dauerhaft hydrophoben Oberflächengruppen, bei dem man

- a) ein Lyogel vorlegt,
- b) das in Schritt a) vorgelegte Lyogel mit einem organischen Lösungsmittel wäscht,
- c) das in Schritt b) erhaltene Gel oberflächensilyliert, und
- 20 d) das in Schritt c) erhaltene, oberflächensilylierte Gel trocknet,

dadurch gekennzeichnet, daß man in Schritt c) als Silylierungsmittel ein Disiloxan der Formel I verwendet,



wobei die Reste R unabhängig voneinander, gleich oder verschieden, je ein Wasserstoffatom oder ein nicht reaktiver, organischer, linearer, verzweigter, cyclischer, gesättigter oder ungesättigter, aromatischer oder heteroaromatischer Rest, vorzugsweise C_1-C_{18} -Alkyl oder C_6-C_{14} -Aryl, besonders bevorzugt C_1-C_8 -Alkyl, Cyclohexyl oder Phenyl, insbesondere Methyl oder Ethyl, bedeuten.

Tetraalkoxysilan, vorzugsweise Tetraethoxy- oder Tetramethoxysilan, verwendet. Das organische Lösungsmittel ist dabei vorzugsweise ein Alkohol, besonders bevorzugt Ethanol oder Methanol, dem bis zu 20 Vol.-% Wasser zugesetzt sein können.

- 5 Bei der Hydrolyse und Kondensation der Si-Alkoxide in einem organischen Lösungsmittel mit Wasser können in einem ein- oder zweistufigen Schritt als Katalysatoren Säuren und/oder Basen zugesetzt werden.

Das in Schritt a) vorgelegte Lyogel kann zusätzlich noch zur Kondensation befähigte Zirkonium-, Aluminium- und/oder Titan-Verbindungen enthalten.

10

Des weiteren können vor und/oder während der Gelherstellung zur Reduktion des Strahlungsbeitrages zur Wärmeleitfähigkeit IR-Trübungsmittel, wie z.B. Ruß, Titanoxid, Eisenoxide und/oder Zirkonoxid zugesetzt werden.

15

Darüber hinaus können dem Sol zur Erhöhung der mechanischen Stabilität Fasern zugesetzt werden. Als Fasermaterialien können anorganische Fasern, wie z.B. Glasfasern oder Mineralfasern, organische Fasern, wie z.B. Polyesterfasern, Aramidfasern, Nylonfasern oder Fasern pflanzlichen Ursprungs, sowie Gemische derselben verwendet werden. Die Fasern können auch beschichtet sein, z.B. Polyesterfasern, die mit einem Metall wie z.B. Aluminium metallisiert sind.

20

Die Herstellung des Lyogels wird im allgemeinen bei einer Temperatur zwischen dem Gefrierpunkt der Lösung und 70°C durchgeführt. Dabei kann gegebenenfalls gleichzeitig noch ein Formgebungsschritt, wie z.B. Sprayforming, Extrusion oder Tropfenbildung, durchgeführt werden.

25

Das erhaltene Lyogel kann ferner noch einer Alterung unterzogen werden. Dies geschieht im allgemeinen zwischen 20°C und dem Siedepunkt des organischen Lösungsmittels. Gegebenenfalls kann auch unter Druck bei höheren

30

Temperaturen gealtert werden. Die Zeit beträgt im allgemeinen 1 Sekunde bis 48 Stunden, vorzugsweise 1 Sekunde bis 24 Stunden.

- 5 In einer zweiten bevorzugten Ausführungsform wird in Schritt a) ein silikatisches Hydrogel vorgelegt, das dadurch hergestellt wird, daß man eine wäßrige Wasserglaslösung mit Hilfe eines sauren Ionenaustauscherharzes oder einer Mineralsäure auf einen pH-Wert ≤ 3 bringt, die dabei entstandene Kieselensäure durch Zugabe einer Base zu einem SiO_2 -Gel polykondensiert und, falls eine Mineralsäure benutzt wurde, das Gel mit Wasser im wesentlichen elektrolytfrei wäscht. Dabei wird im allgemeinen Natrium- und/oder Kaliumwasserglas verwendet. Als Ionenaustauscherharz wird vorzugsweise ein saures Harz verwendet, wobei insbesondere solche geeignet sind, die Sulfonsäuregruppen enthalten. Falls man Mineralsäuren einsetzt, sind insbesondere Salzsäure und Schwefelsäure geeignet.

10

15

Als Base wird im allgemeinen NH_4OH , NaOH , KOH , $\text{Al}(\text{OH})_3$ und/oder kolloidale Kieselensäure eingesetzt.

- 20 Das vorzugsweise aus oben beschriebenen silikatischen Ausgangsverbindungen hergestellte Hydrogel kann zusätzlich noch zur Kondensation befähigte Zirkonium-, Aluminium- und/oder Titan-Verbindungen enthalten.

Des weiteren können vor und/oder während der Gelherstellung zur Reduktion des Strahlungsbeitrages zur Wärmeleitfähigkeit IR-Trübungsmittel, wie z.B. Ruß, Titanoxid, Eisenoxide und/oder Zirkonoxid zugesetzt werden.

25

Darüber hinaus können dem Sol zur Erhöhung der mechanischen Stabilität Fasern zugesetzt werden. Als Fasermaterialien können anorganische Fasern, wie z.B. Glasfasern oder Mineralfasern, organische Fasern, wie z.B.

- 30 Polyesterfasern, Aramidfasern, Nylonfasern, oder Fasern pflanzlichen Ursprungs, sowie Gemische derselben verwendet werden. Die Fasern können

auch beschichtet sein, z.B. Polyesterfasern, die mit einem Metall wie z.B. Aluminium metallisiert sind.

Die Herstellung des Hydrogels wird im allgemeinen bei einer Temperatur

- 5 zwischen dem Gefrierpunkt der Lösung und 70°C durchgeführt. Dabei kann gegebenenfalls gleichzeitig noch ein Formgebungsschritt, wie z.B. Sprayforming, Extrusion oder Tropfenbildung, durchgeführt werden.

Das erhaltene Hydrogel kann ferner noch einer Alterung unterzogen werden.

- 10 Diese Alterung kann vor und/oder nach einer oben beschriebenen, möglichen Wäsche mit Wasser, um das Gel im wesentlichen elektrolytfrei zu waschen, erfolgen. Die Alterung geschieht im allgemeinen bei 20 bis 100°C, und bis zu vorzugsweise bei 40 bis 100°C und insbesondere bei 80 bis 100°C, und bis zu einem pH-Wert von 4 bis 11, vorzugsweise 5 bis 9, und insbesondere 5 bis 8.
- 15 Die Zeit dafür beträgt im allgemeinen 1 Sekunde bis 48 Stunden, vorzugsweise 1 Sekunde bis 24 Stunden und insbesondere 1 Sekunde bis 5 Stunden.

- In einer dritten bevorzugten Ausführungsform wird in Schritt a) ein silikatisches Hydrogel vorgelegt, das dadurch hergestellt wird, daß man es aus einer wäßrigen Wasserglaslösung mit Hilfe mindestens einer organischen und/oder anorganischen Säure über die Zwischenstufe eines Kiesel säuresols erhält.

- 20 Als Wasserglaslösung wird dabei im allgemeinen eine 6 bis 25 Gew.-%ige (bezogen auf den SiO_2 -Gehalt) Natrium- und/oder Kaliumwasserglaslösung verwendet. Bevorzugt ist eine 10 bis 25 Gew.-%ige Wasserglaslösung, besonders bevorzugt eine 10 bis 18 Gew.-%ige Wasserglaslösung.
- 25 Ferner kann die Wasserglaslösung auch bezogen auf SiO_2 bis zu 90 Gew.-% zur Kondensation befähigte Zirkonium-, Aluminium- und/oder Titan-Verbindungen enthalten.

30

Als Säuren werden allgemein 1 bis 50 Gew.-%ige Säuren verwendet, bevorzugt 1 bis 10 Gew.-%ige Säuren. Bevorzugte Säuren sind Schwefel-, Phosphor-, Fluß-, Oxal- und Salzsäure. Besonders bevorzugt ist Salzsäure. Es können aber auch Mischungen der entsprechenden Säuren eingesetzt werden.

- 5 Neben dem eigentlichen Mischen der Wasserglaslösung und der Säure ist es darüber hinaus auch möglich bereits vor dem eigentlichen Mischen einen Teil der Säure in die Wasserglaslösung und/oder einen Teil der Wasserglaslösung in die Säure zu geben. Auf diese Weise ist es möglich, das Verhältnis der Stoffströme Wasserglaslösung/Säure über einen sehr weiten Bereich zu variieren.

Nach dem Mischen der beiden Lösungen wird bevorzugt ein 5 bis 12

- Gew.-%iges SiO_2 -Gel erhalten. Besonders bevorzugt ist ein 6 bis 9 Gew.-%iges SiO_2 -Gel.

- Um eine möglichst gute Durchmischung der Wasserglaslösung und der Säure zu gewährleisten, bevor sich ein SiO_2 -Gel ausbildet, sollten beide Lösungen, vorzugsweise unabhängig voneinander, eine Temperatur zwischen 0 und 30°C, besonders bevorzugt zwischen 5 und 25°C und insbesondere zwischen 10 und 20°C aufweisen.

Die schnelle Durchmischung der beiden Lösungen erfolgt in dem Fachmann bekannten Vorrichtungen, wie z.B. Rührkessel, Mischdüsen und statische Mischer. Bevorzugt sind halbkontinuierliche oder kontinuierliche Verfahren, wie z.B. Mischdüsen.

Gegebenenfalls kann bei der Herstellung gleichzeitig ein Formgebungsschritt, z.B. durch Sprayforming, Extrusion oder Tropfenbildung, erfolgen.

- 30 Das erhaltene Hydrogel kann ferner noch einer Alterung unterzogen werden. Dies geschieht im allgemeinen bei 20 bis 100°C, vorzugsweise bei 40 bis

100°C, insbesondere bei 80 bis 100°C und einem pH-Wert von 2,5 bis 11, vorzugsweise 5 bis 8. Die Zeit dafür beträgt im allgemeinen 1 Sekunde bis 12 Stunden, vorzugsweise 1 Sekunde bis 2 Stunden.

- 5 Das hergestellte Gel wird vorzugsweise mit Wasser gewaschen, besonders bevorzugt solange bis das verwendete Waschwasser elektrolytfrei ist. Falls eine Alterung des Gels durchgeführt wird, kann das Waschen dabei vor und/oder nach der Alterung durchgeführt werden, wobei das Gel in diesem Fall vorzugsweise nach der Alterung gewaschen wird.
- 10 Zum Waschen können auch Mischungen aus Wasser und einem organischen Lösungsmittel verwendet werden. Der Wassergehalt sollte jedoch vorzugsweise so hoch sein, daß die Salze in den Poren des Hydrogels nicht auskristallisieren.

Um Natrium- und/oder Kaliumionen weitestgehend zu entfernen, kann das

- 15 Hydrogel vor, während und/oder nach dem Waschen mit Wasser auch mit einer Mineralsäure gewaschen werden. Bevorzugte Mineralsäuren sind dabei ebenfalls die zur Herstellung des Hydrogels als bevorzugt genannten Mineralsäuren.

Des weiteren können dem Wasserglas, der Säure und/oder dem Sol zur

- 20 Reduktion des Strahlungsbeitrages zur Wärmeleitfähigkeit IR-Trübungsmittel, wie z.B. Ruß, Titanoxid, Eisenoxide und/oder Zirkonoxid zugesetzt werden.

Darüber hinaus können dem Wasserglas, der Säure und/oder dem Sol zur Erhöhung der mechanischen Stabilität Fasern zugesetzt werden. Als

- 25 Fasermaterialien können anorganische Fasern, wie z.B. Glasfasern oder Mineralfasern, organische Fasern, wie z.B. Polyesterfasern, Aramidfasern, Nylonfasern, oder Fasern pflanzlichen Ursprungs, sowie Gemische derselben verwendet werden. Die Fasern können auch beschichtet sein, z.B. Polyesterfasern, die mit einem Metall wie z.B. Aluminium metallisiert sind.

In Schritt b) wäscht man das aus Schritt a) erhaltene Gel mit einem organischen Lösungsmittel vorzugsweise solange, bis der Wassergehalt des Gels ≤ 5 Gew.%, besonders bevorzugt ≤ 2 Gew.% und insbesondere ≤ 1 Gew.% ist. Als Lösungsmittel werden im allgemeinen aliphatische Alkohole, Ether, Ester

- 5 oder Ketone sowie aliphatische oder aromatische Kohlenwasserstoffe verwendet. Bevorzugte Lösungsmittel sind Methanol, Ethanol, Aceton, Tetrahydrofuran, Essigsäureethylester, Dioxan, Pentan, n-Hexan, n-Heptan und Toluol. Besonders bevorzugt ist Aceton. Tetrahydrofuran, Pentan und n-Heptan als Lösungsmittel. Auch können Gemische aus den genannten Lösungsmitteln verwendet werden. Ferner kann auch zuerst das Wasser mit einem wassermischbaren Lösungsmittel, z.B. einem Alkohol, Aceton oder THF, und dann dieses mit einem Kohlenwasserstoff ausgewaschen werden. Als Kohlenwasserstoff wird vorzugsweise Pentan oder n-Heptan verwendet.

- 15 Das in Schritt b) erhaltene Lyogel kann einer weiteren Alterung unterzogen werden. Dies geschieht im allgemeinen zwischen 20°C und dem Siedepunkt des organischen Lösungsmittels. Gegebenenfalls kann auch unter Druck bei höheren Temperaturen gealtert werden. Die Zeit beträgt im allgemeinen 1 Sekunde bis 48 Stunden, vorzugsweise 1 Sekunde bis 24 Stunden. Nach einer solchen Alterung kann sich gegebenenfalls ein weiterer Lösungsmitteltausch zum gleichen oder einem anderen Lösungsmittel anschließen. Dieser zusätzliche Alterungsschritt kann gegebenenfalls auch nochmals wiederholt werden.

- In Schritt c) wird das lösungsmittelhaltige Gel mit einem Disiloxan der Formel I als Silylierungsmittel umgesetzt,



- 30 wobei die Reste R unabhängig voneinander, gleich oder verschieden, je ein Wasserstoffatom oder ein nicht reaktiver, organischer, linearer, verzweigter, cyclischer, gesättigter oder ungesättigter, aromatischer oder heteroaromatischer

Rest, vorzugsweise C_1-C_{18} -Alkyl oder C_6-C_{14} -Aryl, besonders bevorzugt C_1-C_6 -Alkyl, Cyclohexyl oder Phenyl, insbesondere Methyl oder Ethyl, bedeuten.

Bevorzugt wird das lösungsmittelhaltige Gel in Schritt c) mit einem

- 5 symmetrischen Disiloxan umgesetzt, wobei unter einem symmetrischen

Disiloxan ein Disiloxan zu verstehen ist, bei dem beide Si-Atome die gleichen Reste R aufweisen.

- 10 Besonders bevorzugt werden Disiloxane eingesetzt, bei denen alle Reste R gleich sind. Insbesondere verwendet man Hexamethyldisiloxan.

Die Umsetzung wird im allgemeinen bei 20°C bis zum Siedepunkt des Silylierungsmittels durchgeführt, gegebenenfalls in einem Lösungsmittel.

- 15 Bevorzugte Lösungsmittel sind hier die in Schritt b) als bevorzugt beschriebenen Lösungsmittel. Besonders bevorzugt ist Aceton, Tetrahydrofuran, Pentan und n-Heptan. Erfolgt die Silylierung in einem Lösungsmittel, so wird die Silylierung im allgemeinen zwischen 20°C und dem Siedepunkt des Lösungsmittels durchgeführt.

- 20 In einer bevorzugten Ausführungsform wird die Silylierung in Gegenwart eines Katalysators, beispielsweise einer Säure oder Base durchgeführt. Bevorzugt werden Säuren als Katalysator eingesetzt. Besonders bevorzugte Säuren sind Salzsäure, Schwefelsäure, Essigsäure und Phosphorsäure.

- 25 In einer weiteren Ausführungsform wird die Silylierung in Gegenwart katalytischer Mengen eines Silylierungsmittels durchgeführt, das in Gegenwart von Wasser Säuren bildet. Bevorzugt sind Chlorsilane, besonders bevorzugt Trimethylchlorsilan (TMCS). Darüber hinaus ist auch eine Kombination von Säuren oder Basen und TMCS möglich.

Vor Schritt d) wird das silylierte Gel vorzugsweise mit einem protischen oder aprotischen Lösungsmittel gewaschen, bis unumgesetztes Silylierungsmittel im wesentlichen entfernt ist (Restgehalt ≤ 1 Gew. %). Geeignete Lösungsmittel sind dabei die bei Schritt b) genannten. Analog sind die dort als bevorzugt

- 5 genannten Lösungsmittel auch hier bevorzugt.

In Schritt d) wird das silylierte, und gegebenenfalls gewaschene Gel

- vorzugsweise unterkritisch getrocknet, vorzugsweise bei Temperaturen von -30 bis 200°C, besonders bevorzugt 0 bis 100°C, sowie Drücken vorzugsweise von 0,001 bis 20 bar, besonders bevorzugt 0,01 bis 5 bar, insbesondere 0,1 bis 2 bar, beispielsweise durch Strahlungs-, Konvektions- und/oder Kontakttrocknung. Die Trocknung wird vorzugsweise so lange fortgeführt, bis das Gel einen Lösungsmittel-Restgehalt von weniger als 0,1 Gew.-% aufweist.
- 10 Die bei der Trocknung erhaltenen Aerogele sind dauerhaft hydrophob.

- 15 Das in Schritt c) erhaltene Gel kann auch überkritisch getrocknet werden. Dies erfordert entsprechend dem jeweiligen Lösungsmittel höhere Temperaturen als 200°C und/oder höhere Drücke als 20 bar. Dies ist ohne weiteres möglich, aber es ist mit erhöhtem Aufwand verbunden und bringt keine wesentlichen Vorteile mit sich.
- 20

In einer weiteren Ausführungsform kann das Gel je nach Anwendung vor der Silylierung im Schritt c) noch einer Netzwerkverstärkung unterworfen werden.

Dies geschieht, indem man das erhaltene Gel mit einer Lösung eines zur

- 25 Kondensation befähigten Orthosilikates der Formel $R^1_4-nSi(OR^2)_n$, vorzugsweise einem Alkyl- und/oder Arylorthosilikat, wobei $n = 2$ bis 4 ist und R^1 und R^2 unabhängig voneinander Wasserstoffatome, lineare oder verzweigte C_1-C_6 -Alkyl-, Cyclohexyl- oder Phenyl-Reste sind, oder mit einer wäßrigen Kieselsäure-Lösung umgesetzt.

In einer weiteren Ausführungsform kann das Gel nach der formgebenden Polykondensation und/oder jedem nachfolgenden Verfahrensschritt nach dem Fachmann bekannten Techniken, wie z.B. Mahlen, zerkleinert werden.

- 5 Die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellten Aerogele finden insbesondere Verwendung als Wärmeisolationmaterialien.

Das erfindungsgemäße Verfahren wird im folgenden anhand von Ausführungsbeispielen näher beschrieben, ohne dadurch beschränkt zu werden.

10

Beispiel 1

1 l einer Natriumwasserglaslösung (mit einem Gehalt von 7 Gew.-% SiO_2 und einem $\text{Na}_2\text{O}:\text{SiO}_2$ Verhältnis von 1:3,3) wird zusammen mit 0,5 l eines sauren Ionenaustauscherharzes (Styrolvinylbenzopolcopolymere mit Sulfonsäuregruppen, handelsüblich unter dem Namen "Duolite C20") gerührt, bis der pH-Wert der wäßrigen Lösung 2,4 ist. Anschließend wird das Ionenaustauscherharz abfiltriert und die wäßrige Lösung mit 1 molarer NaOH-Lösung auf einen pH-

Wert von 4,7 eingestellt. Danach wird das entstandene Gel noch 3 Stunden bei 85°C gealtert und anschließend das Wasser mit 3 l Aceton gegen Aceton

ausgetauscht. Anschließend wird das acetonhaltige Gel mit Hexamethyldisiloxan bei Raumtemperatur 5 Stunden silyliert (2,5 Gew.-% Hexamethyldisiloxan pro Gramm nasses Gel). Nach dem Waschen des Gels mit 3 l Aceton erfolgt die Trocknung des Gels an Luft (3 Stunden bei 40°C, dann 2 Stunden bei 50°C

- 25 und 12 Stunden bei 150°C). Das so erhaltene, transparente Aerogel hat eine Dichte von 0,15 g/cm³, eine Wärmeleitfähigkeit von 15 mW/mK, eine spezifische Oberfläche nach BET von 600 m²/g und ist dauerhaft hydrophob.

30

Beispiel 2

424 g einer auf 10°C gekühlten, 7,5%igen HCl-Lösung wird tropfenweise mit 712 g einer auf 10°C gekühlten Natriumwasserglaslösung (mit einem Gehalt von 13 Gew.-% SiO_2 und einem $\text{Na}_2\text{O}:\text{SiO}_2$ Verhältnis von 1:3,3) versetzt.

5 Dabei stellt sich ein pH-Wert von 4,7 ein. Das nach einigen Sekunden gebildete Hydrogel wird 1 Stunde bei 85°C gealtert. Anschließend wird es mit 3 l warmem Wasser gewaschen und das Wasser mit 3 l Aceton gegen Aceton ausgetauscht. Danach wird das acetonhaltige Gel mit Hexamethyldisiloxan (2,5

10 Gew.-% Hexamethyldisiloxan pro Gramm nasses Gel) 5 Stunden bei Raumtemperatur silyliert. Die Trocknung des Gels erfolgt nach dem Waschen des Gels mit 3 l Aceton an Luft (3 Stunden bei 40°C, dann 2 Stunden bei 50°C

und 12 Stunden bei 150°C).

- 15 Das so erhaltene Aerogel hat eine Dichte von 0,15 g/cm³, eine Wärmeleitfähigkeit von 13 mW/mK, eine spezifische Oberfläche nach BET von

580 m²/g und ist dauerhaft hydrophob.

Beispiel 3

20

Die Herstellung des Hydrogels erfolgt wie in Beispiel 2 beschrieben. Das 1

Stunde bei 85°C gealterte Hydrogel wird anschließend mit 3 l warmem Wasser gewaschen und das Wasser mit 3 l Aceton gegen Aceton ausgetauscht.

Danach wird das acetonhaltige Gel mit Hexamethyldisiloxan (2,5 Gew.-% Hexamethyldisiloxan pro Gramm nasses Gel) unter Anwesenheit von

25 0,1 Gew.-% Trimethylchlorosilan (0,1 Gew.-% Trimethylchlorosilan pro Gramm nasses Gel) 5 Stunden bei Raumtemperatur silyliert. Die Trocknung des Gels erfolgt nach dem Waschen des Gels mit 3 l Aceton an Luft (3 Stunden bei 40°C, dann 2 Stunden bei 50°C und 12 Stunden bei 150°C).

30

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von organisch modifizierten Aerogelen mit dauerhaft hydrophoben Oberflächengruppen, bei dem man

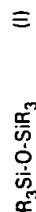
5

- a) ein Lyogel vorlegt,
- b) das in Schritt a) vorgelegte Lyogel mit einem organischen Lösungsmittel wäscht,
- c) das in Schritt b) erhaltene Gel oberflächensilyliert, und
- d) das in Schritt c) erhaltene, oberflächensilylierte Gel trocknet,

10

dadurch gekennzeichnet, daß man in Schritt c) als Silylierungsmittel ein Disiloxan der Formel I verwendet,

15



wobei die Reste R unabhängig voneinander, gleich oder verschieden, je ein Wasserstoffatom oder ein nicht reaktiver, organischer, linearer, verzweigter, cyclischer, gesättigter oder ungesättigter, aromatischer oder heteroaromatischer Rest, bedeuten.

20

2. Verfahren gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man in Schritt a) ein silikatisches Lyogel vorlegt.

25

3. Verfahren gemäß Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß man in Schritt a) ein silikatisches Lyogel vorlegt, das durch Hydrolyse und Kondensation von Si-Alkoxiden in einem organischen Lösungsmittel mit Wasser erhältlich ist.

30

4. Verfahren gemäß Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß man in Schritt a) ein silikatisches Hydrogel vorlegt, das dadurch hergestellt wird,

17

Das so erhaltene Aerogel hat eine Dichte von $0,14 \text{ g/cm}^3$, eine Wärmeleitfähigkeit von 12 mW/mK , eine spezifische Oberfläche nach BET von $590 \text{ m}^2/\text{g}$ und ist dauerhaft hydrophob.

5 Beispiel 4

Die Herstellung des Hydrogels erfolgt wie in Beispiel 2 beschrieben. Das 1 Stunde bei 85°C gealterte Hydrogel wird anschließend mit 3 l warmem Wasser gewaschen und das Wasser mit 3 l Aceton gegen Aceton ausgetauscht. Danach wird das acetonhaltige Gel mit Hexamethyldisiloxan (2,5 Gew.-% Hexamethyldisiloxan pro Gramm nasses Gel) unter Anwesenheit von 0,1 Gew.-% 1n wäßriger Salzsäure (0,1 Gew.-% 1n wäßrige Salzsäure pro Gramm nasses Gel) 5 Stunden bei Raumtemperatur silyliert. Die Trocknung des Gels erfolgt nach dem Waschen des Gels mit 3 l Aceton an Luft (3 Stunden bei 40°C , dann 2 Stunden bei 50°C und 12 Stunden bei 150°C).

15

Das so erhaltene Aerogel hat eine Dichte von $0,14 \text{ g/cm}^3$, eine Wärmeleitfähigkeit von 11 mW/mK , eine spezifische Oberfläche nach BET von $570 \text{ m}^2/\text{g}$ und ist dauerhaft hydrophob.

20

Die Wärmeleitfähigkeiten wurden mit einer Heizdrahtmethode (s. z. B. O. Nielsson, G. Rüschenpöhler, J. Groß, J. Fricke, High Temperatures - High Pressures, Vol. 21, 267-274 (1989)) gemessen.

41

daß man eine wäßrige Wasserglaslösung mit Hilfe eines sauren Ionenaustauscherharzes oder einer Mineralsäure auf einen pH-Wert ≤ 3 bringt, die dabei entstandene Kieselsäure durch Zugabe einer Base zu einem SiO_2 -Gel polykondensiert und falls eine Mineralsäure benutzt wurde, das Gel mit Wasser im wesentlichen elektrolytfrei wäscht.

5 Verfahren gemäß Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß man in Schritt a) ein silikatisches Hydrogel vorlegt, das dadurch hergestellt wird, daß man es aus einer wäßrigen Wasserglaslösung mit Hilfe mindestens einer organischen und/oder anorganischen Säure über die Zwischenstufe eines Kieselsäuresols erhält.

10 6. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß man vor und/oder während der Gelherstellung IR-Trübungsmittel zusetzt.

7. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß man vor und/oder während der Gelherstellung Fasern zusetzt.

20 8. Verfahren gemäß mindestens einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß man das in Schritt a) erhaltene Lyogel bevor man es in Schritt b) wäscht altern läßt.

25 9. Verfahren gemäß mindestens einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß man das Gel in Schritt b) solange wäscht, bis der Wassergehalt des Gels ≤ 5 Gew.-% ist.

10. Verfahren gemäß mindestens einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß man als organische Lösungsmittel in Schritt b) aliphatische Alkohole, Ether, Ester oder Ketone sowie aliphatische oder aromatische Kohlenwasserstoffe verwendet.

30

11. Verfahren gemäß mindestens einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß man in Schritt c) als Silylierungsmittel ein symmetrisches Disiloxan verwendet.

5 12. Verfahren gemäß mindestens einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß man in Schritt c) als Silylierungsmittel ein Disiloxan verwendet, bei dem alle Reste R gleich sind.

10 13. Verfahren gemäß mindestens einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß man in Schritt c) als Silylierungsmittel Hexamethyldisiloxan verwendet.

14. Verfahren gemäß mindestens einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß man die Silylierung in einem Lösungsmittel durchführt.

15

15. Verfahren gemäß mindestens einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß man die Silylierung in Gegenwart eines Katalysators, bevorzugt einer Säure, durchführt.

20

16. Verfahren gemäß mindestens einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß man die Silylierung in Gegenwart katalytischer Mengen an Trimethylchlorosilan durchführt.

25 17. Verfahren gemäß mindestens einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß man das oberflächensilylierte Gel vor dem Schritt d) mit einem protischen oder aprotischen Lösungsmittel wäscht.

30 18. Verfahren gemäß mindestens einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß man das oberflächensilylierte Gel unterkritisch trocknet.

19. Verfahren gemäß mindestens einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß man das in Schritt b) erhaltene Gel vor der Silylierung mit einer Lösung eines zur Kondensation befähigten Orthosilikates, der Formel $R^1_4-nSi(OR^2)_n$, vorzugsweise einem Alkyl- und/oder Arylorthosilikat, wobei $n = 2$ bis 4 ist und R^1 und R^2 unabhängig voneinander Wasserstoffatome, lineare oder verzweigte C_1 - C_6 -Alkyl-Reste, Cyclohexyl-Reste oder Phenyl-Reste sind, oder mit einer wäßrigen Kieselsäure-Lösung umsetzt.